

0. 772698

На правах рукописи

Усанова

Усанова Надежда Николаевна

**КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛ АЗОМЕТИНОВ С
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИ
ГИДРИРОВАНИИ В ДМФА НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

02.00.03 – органическая химия

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Иваново – 2008

Работа выполнена на кафедре органической и биологической химии в ГОУ ВПО «Ивановский государственный университет».

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор

Клюев Михаил Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Лефедова Ольга Валентиновна

доктор химических наук, доцент

Котов Александр Дмитриевич

Ведущая организация: Институт проблем химической физики РАН
(г. Черноголовка).

Защита состоится «1» декабря 2008 г в 10⁰⁰ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (153000, г.Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7).

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (153000, г.Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10)

Автореферат разослан 22 октября 2008 года

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000510608

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций

Хелевина О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Основания Шиффа или азометины с момента их открытия, и особенно в последние годы, являются объектами пристального внимания исследователей. Азометины широко используются в органическом синтезе для получения гетероциклических соединений и вторичных аминов несимметричного строения; применяются в электронике для создания жидкокристаллических мониторов, датчиков и индикаторов; в резиновой, текстильной промышленности; служат исходным сырьем для производства ценных лекарственных препаратов и т.д. На наш взгляд, особый интерес вызывает использование жидкокристаллических свойств, которыми обладают некоторые молекулы азометиннов. Кроме того, азометины могут быть использованы как исходные соединения в синтезе вторичных аминов несимметричного строения – соединений с большим потенциалом практического использования.

Однако причины проявления жидкокристаллических свойств азометиннов и особенности жидкофазного каталитического гидрирования данных соединений в литературе практически не обсуждаются. Данные положения определили актуальность работы и ее практическое значение.

Работа выполнена в рамках Программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», проект РНП.2.2.1.1.7181, а также поддержана внутренним грантом Ивановского государственного университета «Развитие научно-исследовательской и инновационной деятельности молодых преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов на 2007-2008 гг.»

Цель работы состояла в определении структуры молекул азометиннов, проявляющих жидкокристаллические свойства, с помощью квантово-химических методов исследования, а также в установлении взаимосвязи между электронными, структурными и энергетическими характеристиками молекул азометиннов, и их реакционной способностью в жидкофазном каталитическом гидрировании. Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи:

1. Обоснование выбора метода для проведения квантово-химических расчетов молекул азометиннов.
2. Конформационный анализ некоторых молекул азометиннов и определение их структуры при температурах существования кристаллического состояния вещества (С), нематической фазы (N) и изотропной жидкости (I), а также при температурах фазовых переходов: кристаллическое состояние → нематическая фаза (C→N), нематическая фаза → изотропная жидкость (N→I).
3. Исследование реакционной способности азометиннов в каталитическом гидрировании в ДМФА на Pd/C.
4. Определение взаимосвязи между строением оснований Шиффа и их реакционной способностью в жидкофазном каталитическом гидрировании.
5. Установление последовательности восстановления $>C=N-$ связи в молекулах азометиннов с привлечением результатов квантово-химических расчетов.

Научная новизна. Впервые проведены квантово-химические расчеты 27 молекул азометиннов различного строения с применением метода PBE/sbk (DFT) (Priroda) и полумпирического метода AM1 (HyperChem 7.5). Анализ полученных результатов определил выбор молекулярных дескрипторов (величины сродства к электрону (СЭ) и суммарного эффективного заряда на реакционном центре молекулы $->C=N-$ связи (q)) всех исследуемых соединений.

Впервые проведен конформационный анализ пяти молекул азометинов, обладающих жидкокристаллическими свойствами: *n*-*n*-бутилоксибензилиден-*n*'-толуидина (БОБТ), *n*-*n*-пентилоксибензилиден-*n*'-толуидина (ПОБТ), *n*-*n*-гексилоксибензилиден-*n*'-толуидина (ГОБТ 1), *n*-*n*-бутилоксибензилиден-*n*'-пропионилоксимины (ББПОА), *n*-пропилокси-*o*-гидроксibenзилиден-*n*'-бутиланилина (ПОГББА) при температурах существования кристаллического состояния, нематической фазы, изотропной жидкости, и температурах фазовых переходов: кристаллическое состояние → нематическая фаза, нематическая фаза → изотропная жидкость. Показано, что фазовые переходы сопровождаются изменением конформации и длины молекулы. Смена конформаций молекулы в основном происходит благодаря концевым фрагментам – алкильной и алкилоксигруппам, жесткая часть молекул остается практически без изменения.

Впервые проведено жидкофазное каталитическое гидрирование *n*-*n*-этилоксибензилиден-*n*'-толуидина (ЭОБТ), БОБТ, *n*-*n*-гептилоксибензилиден-*n*'-толуидина (ГОБТ 2), *n*-*n*-метилоксибензилиден-*n*'-бутиланилина, ПОГББА, ББПОА, *n*-*n*-нонилоксибензилиден-*n*'-амилового эфира аминокоричной кислоты (НОБАЭАКК) в ДМФА на Pd/C в мягких условиях. Получены эффективные константы скорости реакции ($k_{\text{эф}}$). Показана возможность использования двух дескрипторов (СЭ и q) для предсказания реакционной способности азометинов в жидкофазном каталитическом гидрировании.

Впервые предложены модели аддуктов, отражающие специфическое взаимодействие ДМФА с четырьмя азометинами.

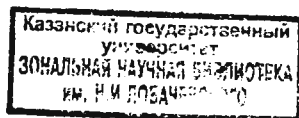
На основании проведенных квантово-химических расчетов и анализа изменения зарядов на атомах входящих в азометиновую группу ($>\text{C}=\text{N}-$) предложена трехстадийная схема восстановления $>\text{C}=\text{N}-$ связи, включающая двухэлектронный перенос и последовательное присоединение протонов к дианион-радикалу.

Практическая значимость работы. Гидрированием соответствующих азометинов на Pd/C в мягких условиях (298-318⁰С; P_{H_2} =0.1 МПа, ДМФА) получены вторичные амины несимметричного строения (N-(4-этилоксибензил)-4'-толуидин, N-(4-бутилокси-бензил)-4'-толуидин, N-(4-гептилоксибензил)-4'-толуидин, N-(2-окси,4-гептилоксибензил)-4'-бутиланилин, N-(4-бутилоксибензил)-4'-пропионилоксанилин, N-(4-нонилоксибензил)-4'-(3"-пентилпропеноатил)анилин), обладающие большим потенциалом практического использования.

Предложены корреляционные уравнения, описывающие взаимосвязь между скоростью гидрирования и значениями дескрипторов, позволяющие предсказывать реакционную способность азометинов в жидкофазном каталитическом гидрировании. Показано, что скорость восстановления $>\text{C}=\text{N}-$ связи линейно зависит от величин значений СЭ и q .

Полученные значения длин связей, торсионных углов, заряды на атомах, СЭ и др. могут быть использованы в соответствующих справочных изданиях.

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований были представлены в виде устных и стендовых докладов на: Научной конференции фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2006, 2007, 2008); IX Научной школе-конференции по органической химии (Москва, 2006); I и II Региональных конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2006, 2007); III школе-семинаре «Квантово-



химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2007); 5-ой Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование» (Москва, 2007); XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). X International Conference on the Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions (Suzdal, 2007); VIII Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи (Москва, 2008).

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи, 3 из которых входят в список, рекомендуемый ВАК, и 8 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Экспериментальные исследования и обработка полученных данных проведена лично автором. Постановка задачи, планирование эксперимента, анализ результатов исследования, формулирование основных выводов диссертации выполнены совместно с научным руководителем доктором химических наук, профессором Ключевым М.В.

Объем и структура диссертации. Работа (объемом 130 страниц, включая 31 рисунок, 25 таблиц, 35 схем и 20 уравнений) состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, двух глав, посвященных обсуждению полученных результатов, выводов и списка цитируемой литературы (170 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выполненных исследований. сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

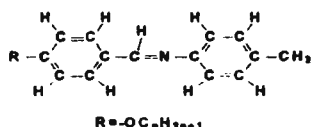
В первой главе рассмотрены данные литературы по методам синтеза азометинов, жидкофазному каталитическому гидрированию, конформационному анализу, применению квантово-химических методов для определения реакционной способности органических соединений.

Во второй главе описаны экспериментальные методики получения исследуемых азометинов, проведения жидкофазного каталитического гидрирования. и методики проведения конформационного анализа и квантово-химических расчетов.

В третьей главе обоснован выбор метода квантово-химических расчетов и проведен конформационный анализ молекул некоторых азометинов, проявляющих свойства жидких кристаллов, при температурах существования С, N, I и температурах фазовых переходов: $C \rightarrow N$, $N \rightarrow I$.

Проверка адекватности полученных геометрических характеристик исследуемых азометинов проведена путем сравнения полученных результатов с данными литературы по рентгеноструктурному анализу и рентгенодифракционному эксперименту некоторых соединений, имеющих в своем составе азометиновую группу, а также с результатами квантово-химических расчетов родственных молекул.

На рис. 1 приведена структура азометинов ряда *n*-*n*-алкилоксибензилиден-*n*'-толуидина, для которых были выполнены квантово-химические расчеты. В качестве критерия адекватности, выбора метода для проведения квантово-химических расчетов, использовали величину дипольного момента молекулы, так как она определяется симметрией взаимной ориентации полярных групп и позволяет характеризовать соединение в целом.



где $n = 1 \dots 12$

Рис.1. Общая структурная формула
азометтинов ряда *n*-*n*-алкилоксибензилден-*n*'-толуидина

Таблица 1

Значения торсионных углов (град.) $\angle C_{Ar}-C_{Ar}-C-N$, $\angle C-C-N-C_{Ar}$
азометтинов ряда *n*-*n*-алкилоксибензилден-*n*'-толуидина

угол № соединения	$\angle C_{Ar}-C_{Ar}-C-N$				$\angle C-C-N-C_{Ar}$			
	AM1	PM3	MNDO	PBE /sbk	AM1	PM3	MNDO	PBE /sbk
1	4.81	3.03	-62.19	-4.58	34.09	43.93	103.41	-33.93
2	4.52	2.43	-84.29	-4.44	33.99	43.74	98.45	-34.03
3	4.59	3.14	94.56	-4.14	34.03	44.06	-89.29	-33.87
4	4.59	3.06	-84.58	-4.48	34.03	43.99	98.21	-34.03
5	4.52	2.47	96.06	-4.39	33.99	43.69	-88.57	-33.97
6	4.57	2.75	-82.84	-4.31	34.02	43.77	100.2	-33.92
7	4.58	3.01	-85.29	-4.58	34.06	43.90	92.22	-34.06
8	4.58	2.97	98.22	-4.38	34.05	43.86	-87.19	-33.93
9	4.38	2.92	-82.58	-4.42	33.93	43.85	100.53	-33.96
10	4.88	2.91	97.61	-4.31	34.12	43.80	-86.75	-33.90
11	4.52	2.91	99.43	4.32	34.01	43.82	-85.32	33.91
12	4.47	2.91	98.22	-4.47	33.99	43.81	-86.49	-33.99

Таблица 2

Значения дипольных моментов (D) молекул азометтинов ряда *n*-*n*-алкилоксибензилден-*n*'-толуидина

№ соединения	AM1	PM3	MNDO	PBE/sbk	$\mu_{\text{эксп.}}$
1	0.31	0.22	1.31	1.81	
2	0.60	0.30	0.56	2.14	
3	0.65	0.31	0.56	2.33	
4	0.68	0.33	0.56	2.41	2.29
5	0.70	0.33	0.56	2.47	2.13
6	0.71	0.33	0.58	2.48	2.07
7	0.71	0.34	0.57	2.55	2.16
8	0.72	0.34	0.57	2.55	2.04
9	0.72	0.34	0.58	2.59	2.03
10	0.73	0.34	0.57	2.57	
11	0.72	0.34	0.59	2.60	
12	0.73	0.34	0.58	2.58	

Сырбу С.А. Влияние межмолекулярных взаимодействий на физико-химические свойства жидкокристаллических систем нематического типа. Дис. ... докт. хим. наук.: Иваново, 2003. - 308 с.

Результаты проведенных квантово-химических расчетов показали, что из использованных методов, AM1 и PBE (DFT) достаточно хорошо описывают геометрические характеристики азометинов ряда *n*-*n*-алкилоксибензилиден-*n*'-толуидина (табл. 1). Однако, полуэмпирические методы AM1, PM3, MNDO существенно занижают значения электронных характеристик, в частности, величины дипольных моментов исследуемых азометинов (табл. 2). Напротив, метод PBE (DFT) завышает дипольные моменты, но их значения ближе к эксперименту. Поэтому для проведения конформационного анализа в дальнейшем использовали полуэмпирический метод AM1, а для анализа электронных (дипольный момент, заряды на атомах) и энергетических (СЭ) характеристик исследуемых молекул нематических ЖК ряда *n*-*n*-алкилоксибензилиден-*n*'-толуидина - PBE (DFT).

Конформационный анализ некоторых оснований Шиффа

В данном разделе приведены результаты конформационного анализа пяти молекул азометинов – ПОГОББА, ББПОА, БОБТ, ПОБТ, ГОБТ 1 – обладающих жидкокристаллическими свойствами.

Схема фазовых превращений исследуемых соединений представлена на рис. 2. Расчет квантово-химических параметров проведен при температурах фазовых переходов, которые представлены в табл. 3.

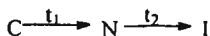


Рис. 2. Схема фазовых превращений исследуемых соединений

Таблица 3

Температуры фазовых переходов C→N, N→I									
ПОГОББА		ББПОА		БОБТ		ПОБТ		ГОБТ 1	
t ₁ ⁰ С	t ₂ ⁰ С	t ₁ ⁰ С	t ₂ ⁰ С	t ₁ ⁰ С	t ₂ ⁰ С	t ₁ ⁰ С	t ₂ ⁰ С	t ₁ ⁰ С	t ₂ ⁰ С
52.3	61.8	85	119	65	70	59	63.5	57	73.5

В результате проведенного конформационного анализа были установлены конформации и молекулярная структура приведенных выше молекул производных бензилиденанилина при температуре 25°C (соответствует С), в температурном интервале, при котором молекула находится в N и I, и при температурах фазовых переходов: C→N, N→I. Выяснено, что исследуемые основания Шиффа могут иметь при каждой температуре несколько конформаций. Были проанализированы только первые конформации, поскольку они имеют минимальную энергию, и, следовательно, являются наиболее устойчивыми.

В качестве примера ниже подробно рассмотрен конформационный анализ молекулы *n*-*n*-бутилоксибензилиден-*n*'-толуидина (БОБТ). Конформационный анализ остальных исследуемых молекул проводился аналогичным образом.

Оптимизированная структура и нумерация атомов молекулы *n*-*n*-бутилоксибензилиден-*n*'-толуидина представлена на рис. 3.

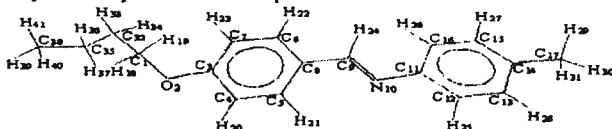


Рис. 3. Оптимизированная структура и нумерация атомов молекулы БОБТ

Выбор торсионных углов для конформационного анализа сделан по результатам анализа потенциальных функций внутреннего вращения для 9 торсионных углов: $H_{40}-C_{38}-C_{35}-H_{37}$, $H_{36}-C_{35}-C_{32}-H_{33}$, $H_{34}-C_{32}-C_1-H_{19}$, $H_{18}-C_1-O_2-C_3$, $C_1-O_2-C_3-C_4$, $C_6-C_8-C_9-H_{24}$, $H_{24}-C_9-N_{10}-C_{11}$, $C_9-N_{10}-C_{11}-C_{12}$, $C_{15}-C_{14}-C_{17}-H_{30}$ (рис. 3). Расчеты проводились с шагом 5° . В табл. 4 представлены значения торсионных углов в молекуле БОБТ при температурах существования фаз С, N, I и температурах фазовых переходов: $C \rightarrow N$, $N \rightarrow I$.

Таблица 4

Значения торсионных углов БОБТ при температурах существования фаз: С, N, I и температурах фазовых переходов: $C \rightarrow N$, $N \rightarrow I$

торсионные углы, град.	фазовые состояния, фазовые переходы				
	С	$C \rightarrow N$	N	$N \rightarrow I$	I
$H_{40}-C_{38}-C_{35}-H_{37}$	61.30	-59.32	-58.16	60.57	-58.52
$H_{36}-C_{35}-C_{32}-H_{33}$	-179.53	76.75	-175.77	76.72	-179.33
$H_{34}-C_{32}-C_1-H_{19}$	177.28	-168.19	72.64	-168.02	178.39
$H_{18}-C_1-O_2-C_3$	-59.89	-162.98	-59.16	-162.98	-61.32
$C_1-O_2-C_3-C_4$	-0.35	179.27	179.36	179.23	1.74
$C_6-C_8-C_9-H_{24}$	175.59	-3.64	-4.64	-3.65	156.61
$H_{24}-C_9-N_{10}-C_{11}$	-1.44	-1.44	-1.44	-1.44	178.83
$C_9-N_{10}-C_{11}-C_{12}$	149.18	149.32	149.32	149.31	103.19
$C_{15}-C_{14}-C_{17}-H_{30}$	147.68	148.01	-24.25	148.24	28.28

При температуре фазового перехода $C \rightarrow N$ неизменными остаются только три торсионных угла $H_{24}-C_9-N_{10}-C_{11}$, $C_9-N_{10}-C_{11}-C_{12}$ и $C_{15}-C_{14}-C_{17}-H_{30}$. Первые два из них относятся к «жесткому» центру молекулы (связи $C_9=N_{10}$, $N_{10}-C_{11}$), последний к метильной группе (связь $C_{14}-C_{17}$). Основной вклад в изменение конформации молекулы БОБТ вносит внутреннее вращение в бутилоксигруппе.

Конформация, полученная для N, отличается значениями торсионных углов бутилоксигруппы ($H_{36}-C_{35}-C_{32}-H_{33}$, $H_{34}-C_{32}-C_1-H_{19}$, $H_{18}-C_1-O_2-C_3$) и метильной группы ($H_{15}-C_{14}-C_{17}-H_{30}$) молекулы. При температуре существования I изменяется угол поворота вокруг связи $C_{38}-C_{35}$, O_2-C_3 , C_8-C_9 , $C_9=N_{10}$, $N_{10}-C_{11}$, $C_{14}-C_{17}$. При температуре фазового перехода $N \rightarrow I$ изменяется угол поворота вокруг связей $C_{38}-C_{35}$, $C_{35}-C_{32}$, $C_{32}-C_1$, C_1-O_2 , $C_{14}-C_{17}$. Конформационное изменение в этом случае также определяется внутренним вращением в алкильных фрагментах исследуемой молекулы ($H_{36}-C_{35}-C_{32}-H_{33}$, $H_{34}-C_{32}-C_1-H_{19}$, $H_{18}-C_1-O_2-C_3$, $H_{15}-C_{14}-C_{17}-H_{30}$).

Структура конформаций молекулы БОБТ при фазовых состояниях (С, N, I) и фазовых переходах ($C \rightarrow N$, $N \rightarrow I$) представлены в табл. 5.

В табл. 6 представлены значения длин молекул всех исследуемых соединений при температурах существования фаз (С, N, I) и температурах фазовых переходов ($C \rightarrow N$, $N \rightarrow I$).

Таблица 5

Структура молекулы БОБТ при фазовых состояниях и соответствующих им переходам

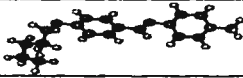
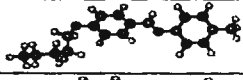
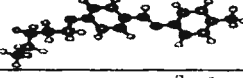
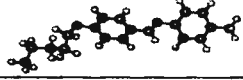
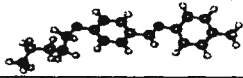
температура существования фазы, фазового перехода	структура	длина молекулы, Å
C, T<58°C		16.11
C → N, T=59°C		17.88
N, T=60-62.5°C		17.56
N → I, T=63.5°C		18.02
I, T=65.5°C		18.02

Таблица 6

Длины исследуемых молекул при различных фазовых состояниях (C, N, I) и соответствующих им фазовых переходах (C→N, N→I)

фазовые состояния, фазовые переходы*	Длина молекулы, Å				
	ПОГББА	ББПОА	БОБТ	ПОБТ	ГОБТ I
C	20.42	21.51	17.31	16.11	19.06
C→N	18.95		14.91	17.88	
N	18.41	11.4	17.48	17.56	16.12
N→I	18.72		16.98	18.02	
I	19.96	21.51	11.67	14.18	

* температура фазового состояния и фазовых переходов для каждого азометина представлена в табл. 3.

Результаты расчета показывают, что фазовые переходы (рис. 2) сопровождаются сменой конформаций. Молекулы БОБТ, ПОБТ, ГОБТ I, ББПОА, ПОГББА остаются акопланарными при всех конформационных изменениях. Наибольшие изменения претерпевают торсионные углы в алкильных и метильных группах, и этот факт согласуется с данными литературы по ИК-спектроскопии термотропных ЖК. Углы «жесткой» части молекул также способны менять свои величины. Как следует из данных табл. 6, при смене конформаций исследуемых молекул ЖК в большинстве случаев длина молекулы изменяется. Это согласуется с литературными данными рентгеноструктурного анализа некоторых молекул ряда *n*-*n*-алкилоксибензидилен-*n*'-этиланилина. Таким образом, подтверждена гипотеза проф. Клопова В.И. о том, что молекулы ЖК в зависимости от агрегатного состояния вещества находятся в виде различных конформеров.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального и теоретического исследования процесса жидкофазного каталитического гидрирования некоторых азометинов, обладающих свойствами ЖК, в ДМФА.

Впервые проведено жидкофазное каталитическое гидрирование ЭОБТ, ГОБТ 2, *n*-*n*-метилоксибензилиден-*n*'-бутиланилина, ПОГОББА, ББПОА, НОБАЭАКК в ДМФА на Pd/C в мягких условиях. Реакции имеют нулевой порядок по субстрату и первый порядок по катализатору и водороду. В табл. 7 приведены значения $k_{\text{эф}}$ гидрирования изученных соединений. Азометины ряда *n*-*n*-алкилоксибензилиден-*n*'-толуидина имеют примерно одинаковые значения $k_{\text{эф}}$, следовательно, она не зависит от увеличения объема заместителя в *пара*-положении. Наибольшую скорость гидрирования наблюдали у НОБАЭАКК.

Таблица 7

Значения эффективных констант скорости жидкофазного каталитического гидрирования исследуемых азометин в ДМФА

№ п/п	названия вещества	$k_{\text{эф}}, \text{л/с} \cdot \text{г-ат. Pd}$	
		T=298K	T=318K
1	ЭОБТ	3.85	4.33
2	ГОБТ 2	3.90	4.38
3	ПОГОББА	3.63	4.54
4	ББПОА	4.05	4.97
5	НОБАЭАКК	4.74	5.62

Условия: 0.3 г субстрата; 10мл ДМФА, T=298K или 318K; 0.1 МПа H₂; 0.2 г Pd/C (содержание палладия 1 мас.%).

Для прогнозирования реакционной способности соединений без проведения эксперимента, можно использовать различные дескрипторы (заряды на атомах, порядки связи, энергии граничных молекулярных орбиталей и др.). В данной работе в качестве дескрипторов использовали значения СЭ и *q*.

Методом PBE/sbk проведены расчеты СЭ для 27 молекул азометин разного строения. В пределах одного ряда значения СЭ изменяются незначительно: у соединений ряда *n*-*n*-алкилоксибензидена-*n*'-толуидина величина СЭ составляет 0.571 - 0.599 эВ, а у соединений ряда *n*-*n*-алкилоксибензидена-*n*'-метоксианилина - 0.518 - 0.544 эВ. Наибольшее значение СЭ получено в случае НОБАЭАКК (1.442 эВ). Наименьшее значение СЭ у азометин ряда. В настоящее время принято считать, что гидрирование ненасыщенных соединений в общем виде представляет собой последовательный процесс переноса электронов с восстановителя на субстрат с последующим присоединением протонов к образующимся анион-радикалам. Таким образом, исходя из общих теоретических представлений, чем меньше СЭ, тем легче образуется анион-радикал. Следует ожидать, что если стадия переноса электрона с образованием анион-радикала протекает быстро, то с увеличением СЭ логарифм $k_{\text{эф}}$ гидрирования уменьшится. Если же стадия образования анион-радикала является лимитирующей, то зависимость должна быть обратной.

Сопоставление результатов гидрирования с данными, полученными с использованием квантово-химических расчетов, показало, что с ростом значения СЭ, значение $k_{\text{эф}}$ увеличивается (рис. 4), следовательно, при гидрировании исследуемых

субстратов стадия переноса электрона и образование анион-радикала является лимитирующей. Зависимость близка к линейной ($r=0.984\pm 0.007$) и описывается уравнением 1:

$$\lg k_{\text{эф}} = (0.517 \pm 0.008) + (0.112 \pm 0.009) \text{СЭ} \quad (1)$$

Проведено моделирование (метод PBE/sbk (DFT) с использованием программы Priroda) влияния растворителя на процесс восстановления азометинов, для чего рассчитаны аддукты ЭОБТ, ГОБТ 2, ПОГОбБА, ББПОА с одной и двумя молекулами ДМФА. Моделирование аддуктов проводили, учитывая распределение электронной плотности в молекулах азометинов, которое свидетельствует о том, что имеется только один реакционный центр, т. к. максимум электронной плотности сосредоточен в области двойной связи $>\text{C}=\text{N}-$ (рис. 5).

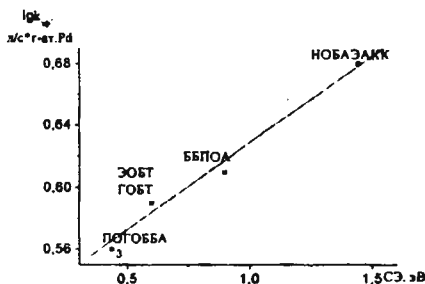


Рис. 4. Зависимость логарифма эффективных констант скорости от СЭ изученных молекул



Рис. 5. Распределение электронной плотности в молекуле БОБТ

Молекулы растворителя помещали в моделируемую систему так, чтобы они были ориентированы относительно реакционного центра. Результаты расчетов представлены в табл. 8. Задавали ориентацию с учетом распределения электронной плотности в молекуле азометина. Максимум ее приходится на кратную связь ($>\text{C}=\text{N}-$). В результате оптимизации геометрии аддукта, получена молекулярная система, в которой координация наиболее положительного атома водорода в молекуле ДМФА происходит по неподеленной электронной паре атома азота азометина.

С увеличением количества молекул ДМФА в сольватной оболочке азометинов, геометрические характеристики последних мало изменяются, в частности это относится к значениям длин связи $\text{C}_\text{A}-\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}-\text{C}_\text{A}$ (1.46Å, 1.29Å, 1.41Å соответственно). Отметим, что при переходе от молекулы к аддуктам суммарный отрицательный заряд на $>\text{C}=\text{N}-$ связи последовательно уменьшается.

Таблица 8

Значения зарядов на атомах входящих в азометиновую группу >C=N- и их сумма
(ед.зар.)

название соединений	Priroda								
	молекула субстрата без растворителя			молекула субстрата с 1 молекулой ДМФА			молекула субстрата с 2 молекулами ДМФА		
	q(C)	q(N)	q(C=N)	q(C)	q(N)	q(C=N)	q(C)	q(N)	q(C=N)
ЭОБТ	0.033	-0.137	-0.104	0.033	-0.129	-0.096	0.037	-0.131	-0.094
ГОБТ 2	0.033	-0.137	-0.104	0.033	-0.129	-0.096	0.037	-0.131	-0.094
ПОГОВБА	0.034	-0.141	-0.107	0.029	-0.134	-0.105	0.027	-0.121	-0.094
ББПОА	0.035	-0.137	-0.102	0.039	-0.132	-0.093	0.042	-0.131	-0.089

Оказалось, что в среде ДМФА скорость гидрирования увеличивается при уменьшении q. Зависимость (рис. 6) близка к линейной ($r=0.993\pm 0.006$) и описывается уравнением 2:

$$\lg k_{\text{эф}} = (1.341 \pm 0.049) + (7.232 \pm 0.481)q \quad (2)$$

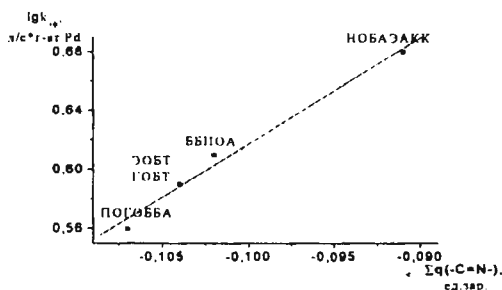


Рис. 6. Зависимость логарифма эффективных констант скорости от суммарного заряда на реакционном центре изученных молекул

Для проверки применимости предложенных уравнений, с их использованием проведен расчет эффективной константы скорости гидрирования БОБТ и *n*-метилоксибензилиден-*n*'-бутиланилина. Согласно расчету величина эффективной константы скорости гидрирования у БОБТ составила 3.81 л/с*г-ат.Pd (по уравнению 1) и 3.89 л/с*г-ат.Pd (по уравнению 2). Экспериментально (в условиях аналогичных табл. 7) получено значение 3.72 л/с*г-ат.Pd. В свою очередь, эффективная константа скорости гидрирования *n*-метилоксибензилиден-*n*'-бутиланилина, согласно расчету по уравнениям 1 и 2, составила 3.87 л/с*г-ат.Pd и 3.88 л/с*г-ат.Pd соответственно. Экспериментальное значение - 3.98 л/с*г-ат.Pd. Таким образом, предложенные уравнения позволяют достаточно точно предсказать скорость реакции гидрирования азометинов на Pd/C в ДМФА.

Моделирование схемы жидкофазного каталитического гидрирования азометинов

С помощью квантово-химических расчетов методом PBE/sbk (Priroda) проведено моделирование гидрирования азометиновой группы на примере ЭОБТ. Рассмотрены возможные схемы реакции.

Первая из них заключается в последовательном присоединении электронов и протонов к исследуемой молекуле поочередно (4 стадии) (рис. 7.) (здесь и далее на рис. 8, 9 приведены заряды на атомах входящих в азометиновую группу ($>C=N-$), полученные с помощью программы Priroda методом PBE/sbk).

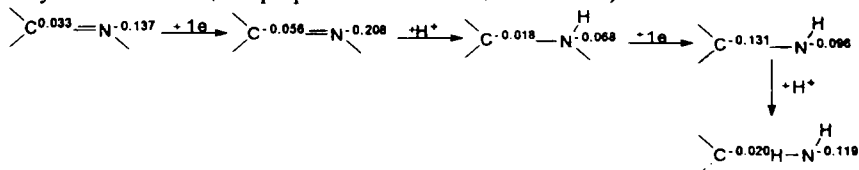


Рис. 7. Четырехстадийная схема гидрирования $>C=N-$ связи

Вторая (рис. 8) схема заключается в последовательном присоединении сразу двух электронов, а затем сразу двух протонов (2 стадии).

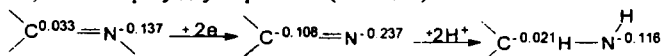


Рис. 8. Двухстадийная схема гидрирования $>C=N-$ связи

Суть третьей схемы заключается в том, что сначала в систему добавляются два электрона, а потом поочередно два протона (рис. 9).

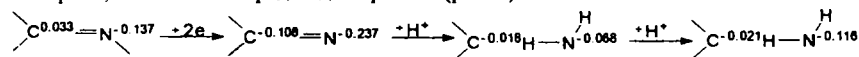


Рис. 9. Трехстадийная схема гидрирования $>C=N-$ связи

Согласно полученным результатам, присоединение электронов приводит к увеличению отрицательного заряда на реакционном центре, а присоединение протонов - к его снижению. С точки зрения симметрии при восстановлении $>C=N-$ связи выгоден двухэлектронный перенос, т.е. схема 2 или 3. В этом случае суммарный отрицательный заряд на реакционном центре выше. Присоединение протонов к дианионрадикалу, скорее всего, проходит последовательно, поскольку вероятность бимолекулярных реакций существенно выше, чем тримолекулярных. Таким образом, наиболее вероятно, что гидрирование азометинов протекает по схеме 3 (рис. 9).

Основные выводы

1. С помощью квантово-химических методов PBE /sbk (DFT) (Priroda) и AM1 (HyperChem 7.5) рассчитаны структурные, электронные и энергетические характеристики 27 оснований Шиффа. Полученные результаты стали основой для определения молекулярных дескрипторов (величины сродства к электрону (СЭ) и суммарного эффективного заряда на реакционном центре молекулы - $>C=N-$ связи (q)) всех исследуемых соединений.

2. Впервые проведен конформационный анализ пяти молекул азометинов, обладающих жидкокристаллическими свойствами: ПОГОВБА, ББПОА, БОБТ, ПОБТ, ГОБТ I при температурах существования С, N, I, и температурах фазовых переходов: $C \rightarrow N$, $N \rightarrow I$. Показано, что фазовые переходы сопровождаются изменением конформации и длины молекулы. Смена конформаций молекулы в основном происходит благодаря концевым фрагментам – алкильной и алкилоксигруппам, жесткая часть молекул остается практически без изменения.

3. Впервые проведено жидкофазное каталитическое гидрирование ЭОБТ, ГОБТ 2, *n*-*n*-метилоксисбензилиден-*n*'-бутиланилина, ПОГББА, ББПОА, НОВАЭАКК в ДМФА на Pd/C в мягких условиях. Получены эффективные константы скорости реакции. Показана возможность использования двух дескрипторов (СЭ и q) для предсказания реакционной способности азометинов в жидкофазном каталитическом гидрировании: с ростом q на реакционном центре субстрата, значение эффективной константы скорости реакции уменьшается, а с ростом значения СЭ – увеличивается. Обе зависимости близки к линейным.

4. Получены уравнения, адекватно описывающие взаимосвязь реакционной способности и рассчитанных дескрипторов исследуемых азометинов. Проверка уравнений показала, что рассчитанное и экспериментальное значение эффективной константы скорости близки по своей величине.

5. Впервые предложены модели аддуктов, отражающие специфическое взаимодействие ДМФА с четырьмя азометинами. Показано, что с увеличением числа молекул ДМФА в аддукте, величина q уменьшается.

6. Проведено моделирование схемы жидкофазного каталитического гидрирования $>C=N-$ связи в молекулах азометинов. Показано, что наиболее вероятной является трехстадийная схема восстановления азометиновой группы, заключающаяся в двухэлектронном переносе от восстановителя к субстрату с образованием дианион-радикала, и последовательном присоединении протонов к дианион-радикалу.

Список публикаций

1. Усанова Н.Н., Ключев М.В., Волкова Т.Г. Квантовохимические расчеты молекул азометинов ряда *n*-*n*-алкилоксисбензилиден-*n*'-толуидинов. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2007. Т.50. Вып.10. - С.13-17.

2. Усанова Н.Н. Волкова Т.Г., Ключев М.В. Конформационный анализ структуры *n*-пропилокси-*o*-гидроксисбензилиден-*n*'-бутиланилина при температурах фазовых переходов. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2 (12). – С. 64-71.

3. Волкова Т.Г., Небукина Е.Г., Усанова Н.Н, Ключев М.В. Конформационный анализ структуры *n*-*n*-бутилоксисбензилиден-*n*'-пропилоксиамины при температурах фазовых переходов: кристалл→нематик, нематик→изотропная жидкость. // ЖОХ. 2008. Т.78. №7. – С. 1173-1176.

4. Усанова Н.Н., Волкова Т.Г., Майдаченко Г.Г., Ключев М.В. Квантово-химическое моделирование структуры *n*-*n*-пентилоксисбензилиден-*n*'-толуидина: выбор метода. // В кн. «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». 2007. - С.210 -214.

5. Усанова Н.Н. Квантово-химическое изучение молекул азометинов, обладающих свойствами жидких кристаллов // Тез. докл. научн. конф. «Молодая наука в классическом университете». - Иваново, 2006. - С.26.

6. Усанова Н.Н., Волкова Т.Г., Стерликова И.О., Ключев М.В. Квантовохимическая оценка сродства к электрону у ряда азометинов // Тез. докл. IX научной школы-конференции по органической химии. - Москва, 2006. - С.371.

7. Усанова Н.Н., Волкова Т.Г., Ключев М.В. Геометрические, энергетические и электронные характеристики некоторых азометинов, обладающих свойствами жидких кристаллов // Тез. докл. I Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). - Иваново. - 2006. - С.82.

8. Усанова Н.Н. Моделирование структуры *n*-*n*-гексилоксибензилиден-*n*-толуидина // Тез. докл. научн. конф. «Молодая наука в классическом университете». - Иваново, 2007. - С.46.

9. Волкова Т.Г., Стерликова И.О., Усанова Н.Н., Ключев М.В. Молекулярное моделирование *n*-*n*-алкилоксибензилиден-*n*-толуидинов: нейтральная и анионная форма молекулы // Тез. докл. 5-ой Всероссийской конференции «Молекулярное моделирование». - Москва, 2007. <http://www.geokhi.ru/lmms/Cmm-5/cmm5-theses/Volkova.htm>.

10. Volkova T.G., Nebykina E.G., Sterlikova I.O., Klyuev M.V., Usanova N.N. Computer analysis of structural changes of *para*-*n*-alkoxybenzylidene-*para*'-toluidines at phase transitions temperatures // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). X International Conference on the Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. - Suzdal, 2007. - P.510.

11. Усанова Н.Н., Волкова Т.Г., Ключев М.В. Конформационный анализ структуры *n*-*n*-пропилокси-*o*-гидроксibenзилиден-*n*-бутиланилина при температурах фазовых переходов // Тез. докл. II Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). - Иваново, 2007. - С.139.

12. Усанова Н.Н. Квантовохимическое исследование молекул азометинов и их реакционной способности в жидкофазном каталитическом гидрировании // Тез. докл. научн. конф. «Молодая наука в классическом университете». - Иваново, 2008. - С.91.

Усанова Надежда Николаевна

**КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛ АЗОМЕТИНОВ С
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ В ДМФА НА
ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Подписано в печать 22.09.2008.

Формат 60 × 84 1/16. Бумага писчая.

Печать плоская. Усл. печ. л. 0.93. Уч.-изд. л. 1.0. Тираж 100 экз.

Издательство «Ивановский государственный университет»
153025 Иваново, ул. Ермака, 39
(4932) 93-43-41

10~